

Process for the preparation of stable aqueous dispersions and their use as binding agents in the preparation of coatings, especially in two-layer metallic-tone coating systems.

Patent Number: EP0069936
Publication date: 1983-01-19
Inventor(s): LENNARTZ KURT; MASSONE MATTHIAS
Applicant(s): BOLLIG & KEMPER (DE)
Requested Patent: ☐ EP0069936, B1
Application Number: EP19820105917 19820702
Priority Number(s): DE19813126549 19810704
IPC Classification: C09D3/00 ; C09D5/10 ; C08L51/02 ; C08L51/00 ; C08F251/02 ; C08F265/06 ; C08F283/02
EC Classification: C08F251/02, C08F265/06, C08F283/02, C09D151/02
Equivalents: DE3126549

Abstract

1. A process for preparing stable dispersions of cellulose esters in water, characterized in that a mixture comprising a water-soluble resin of the group consisting of polyester resins, acrylic resins and alkyd resins and alpha, beta-ethylenically unsaturated monomers of the group consisting of (A) esters of an alpha, beta-ethylenically unsaturated carboxylic acid with an alcohol containing from 1 to 8 carbon atoms, (B) esters of acrylic acid and methacrylic acid containing hydroxyl groups in the ester moiety, (C) vinyl monomers containing further functional groups capable of cross-linking in addition to a polymerizable double bond, and (D) further copolymerizable monomers not belonging to said groups (A) to (C), the total amount of the components (A) to (D) being 100% by weight, is polymerized in the presence of the dissolved cellulose esters from the group consisting of cellulose acetopropionates and cellulose acetobutyrate, the cellulose ester contents, based on the total of solids in the dispersion, being from 5 and 40%.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: 82105917.7

⑳ Anmeldetag: 02.07.82

⑤① Int. Cl.³: C 09 D 3/00
C 09 D 5/10, C 08 L 51/02
C 08 L 51/00, C 08 F 251/02
C 08 F 265/06, C 08 F 283/02

③① Priorität: 04.07.81 DE 3126549

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.01.83 Patentblatt 83/3

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑦① Anmelder: Bollig & Kemper
Vitalisstrasse 114
D-5000 Köln 30(DE)

⑦② Erfinder: Lennartz, Kurt
Bachstrasse 2
D-5042 Erftstadt-Ahrem(DE)

⑦③ Erfinder: Massoné, Matthias
Albert-Kindlestrasse 28
D-5000 Köln 40(DE)

⑦④ Vertreter: von Kreisler, Alek, Dipl.-Chem. et al,
Deichmannhaus am Hauptbahnhof
D-5000 Köln 1(DE)

⑤④ Verfahren zur Herstellung von stabilen wässrigen Dispersionen und deren Verwendung als Bindemittel zur Herstellung von Lacken, insbesondere Zweischicht-Metalleffekt-Lacksystemen.

⑤⑦ Ein Verfahren zur Herstellung stabiler Dispersionen von Celluloseestern in Wasser ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch aus einem Harz und/oder aus α,β -ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart der gelösten Celluloseester copolymerisiert wird, wobei der Celluloseestergehalt, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt der Dispersion, zwischen 5 und 40% beträgt.

EP 0 069 936 A2

Verfahren zur Herstellung von stabilen wässrigen Disper-
sionen und deren Verwendung als Bindemittel zur Herstellung
von Lacken, insbesondere Zweischicht-Metalleffektlacksystemen.

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung stabiler
Dispersionen von Celluloseestern in Wasser in Gegenwart von
Copolymerisaten aus α, β -ethylenisch ungesättigten Monomeren,
wobei die Copolymerisate teilweise in wasserlöslicher Form
und teilweise dispergiert vorliegen können und die wasserlös-
lichen Polymerisatanteile als Stabilisator für die dispergier-
10 ten Celluloseester- und Polymerisatteilchen wirken und deren
Zusammenkleben, Ausfallen oder Absetzen verhindern.

Diese Bindemittel eignen sich hervorragend zur Formulierung
von wässrigen Metalleffekt- und Uni-Basislacken für das Zweischicht-
Naß-in-Naß-Lackierverfahren.

- 15 Dieses Verfahren wird vor allem in der Automobilindustrie
zur rationellen Herstellung von hochwertigen Automobildeck-
lackierungen im großen Maßstab angewendet.

Hierbei wird zuerst ein pigmentierter Basislack mittels
geeigneter Spritzverfahren auf das Substrat aufgetragen und

nach wenigen Minuten ohne zwischenzeitliches Einbrennen mit einem geeigneten Klarlack überspritzt. Beide Schichten werden anschließend gemeinsam durch Einbrennen bei Temperaturen von etwa 80 bis 180°C ausgehärtet.

- 5 Ein besonderer Vorteil ist darin zu sehen, daß aufgrund der schützenden Wirkung von Klarlackschicht auch die zur Erzielung besonders brillanter Metalleffekte erforderlichen groben Metallbronzetypen eingesetzt werden können, ohne daß sich die sonst bei derartigen Einschichtlackierungen auftretenden Nachteile wie geringer Glanz, rauhe Oberfläche und vor allem schlechte Witterungsbeständigkeit zeigen.
- 10 Zweischicht-Systeme auf der Basis konventioneller, lösungsmittelhaltiger Lacke sind seit längerem aus der Praxis hinreichend bekannt und weltweit im industriellen Einsatz.
- 15 Der Feststoffgehalt der bekannten konventionellen Metallic-Basislacke ist bei Verarbeitungviskosität sehr niedrig und liegt meist unter 20 Gewichtsprozent.
- Die damit verbundene hohe Lösungsmittlemission bedeutet eine erhebliche Belastung der Umwelt, und ihre Beseitigung in geeigneten Nachverbrennungs- oder Rückgewinnungsanlagen verursacht beachtliche Mehrkosten.
- 20 Durch die Umstellung vor allem der feststoffarmen Metallic-basislacke auf wasserlösliche Bindemittel sind demnach bedeutende Einsparungen an organischen Lösungsmitteln und eine
- 25 deutliche Verminderung der Umweltbelastung zu erreichen.

In der DE-OS 2926584 sind wasserverdünnbare Metallic-Basislacke beschrieben, die als Bindemittel ein mit Amin neutralisiertes Reaktionsprodukt aus einem Polyester, Trimellithsäure und epoxidierten pflanzlichen Ölen enthalten.

- 30 Derartige Systeme auf der Basis trocknender Fettsäuren besitzen jedoch erfahrungsgemäß nur begrenzte Lichtehtheit, die Folge davon sind nach einiger Zeit auftretende Vergilbungserscheinungen und damit die Verfälschung des ursprünglichen Farbtons, so daß diese Lacke die speziell von der

Automobilindustrie gestellten hohen Beständigkeitsanforderungen nur unzureichend erfüllen. Ein weiterer Nachteil dieses Systems ist sein hoher Bedarf an organischen Lösungsmitteln.

- 5 Die meisten der bekannten konventionellen Basislacke enthalten als wesentlichen Bindemittelbestandteil Ester der Cellulose, vorzugsweise Celluloseacetobutyrat oder Celluloseacetopropionat, deren Mitverwendung schnelle Antrocknung, gute Ausrichtung der Metallpigmente und ausreichende Beständigkeit gegen Anlösen durch den nachfolgend aufgetragenen Klarlack bewirkt.
- 10 Für wässrige Systeme konnten diese Vorzüge der Celluloseester bisher nicht genutzt werden, da die Einarbeitung in die wässrige Phase nicht zu stabilen Dispersionen führte.
- 15 Die Möglichkeit, die Celluloseester in Form ihrer Lösungen in organischen Lösungsmitteln unter Zuhilfenahme geeigneter ionogener oder nichtionogener Emulgatoren in stabile wässrige Dispersionen zu überführen, kommt wegen der damit verbundenen erheblichen Beeinträchtigung des metallischen Effekts und vor allem der Wetterbeständigkeit für hochwertige, außenbeständige Lackierungen nicht in Betracht.
- 20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, wasserlösliche Bindemittel mit hohem Celluloseestergehalt bereitzustellen, welche die vorgenannten Nachteile nicht aufweisen und zur Formulierung brillanter und beständiger Basislacke für das Zweischicht-Naß-in-Naß-Verfahren geeignet sind.
- 25 Überraschenderweise erhält man stabile Dispersionen von Celluloseestern in Wasser, wenn man deren Lösungen an der Copolymerisation von Harzen und/oder Dispersionen aus α , β -ethylenisch ungesättigten Monomeren unmittelbar teilnehmen läßt.
- 30

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung stabiler Dispersionen von Celluloseestern in Wasser, das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Gemisch aus einem Harz und/oder aus α, β -ethylenisch ungesättigten Monomeren in
5 Gegenwart der gelösten Celluloseester copolymerisiert wird, wobei der Celluloseestergehalt, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt der Dispersion, zwischen 5 und 40 % beträgt.

Die Bindemittel der vorliegenden Erfindung weisen diese Nachteile nicht auf, sie sind frei von gillungsfördernden
10 Gruppierungen und enthalten nur geringe Mengen organischer Lösungsmittel. Zum Einstellen auf Spritzviskosität ist nur Wasser erforderlich.

Die Herstellung solcher Dispersionen läßt sich auf verschiedene Arten durchführen.

15 1) Ein saures Acryl- oder Polyesterharz (Säurezahl etwa 30 bis 120 mg KOH/g) wird mit einem geeigneten flüchtigen Amin neutralisiert und in Wasser gelöst.

Diese Lösung wird im Reaktionsgefäß vorgelegt und dient für die nachfolgend sich bildende Dispersion als Stabilisator und
20 Emulgator.

In diese Lösung wird bei Reaktionstemperatur unter ständigem Rühren ein Gemisch aus verschiedenen, im einzelnen zu bestimmenden Monomeren und dem in diesen Monomeren gelösten Celluloseester eingetragen und in Gegenwart geeigneter Katalysa-
25 toren copolymerisiert.

Die so erhaltenen Dispersionen sind stabil und weisen ein gutes Fließvermögen auf.

2) Der Celluloseester wird in geeigneten organischen Lösungsmitteln gelöst und vorgelegt. In diese Lösung wird unter
30 Rühren bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart geeigneter

Katalysatoren ein Gemisch von α, β -ethylenisch ungesättigten Monomeren mit einem ausreichend hohen Gehalt an α, β -ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren eingeleitet und zur Polymerisation gebracht.

- 5 Es entsteht zunächst je nach Art der verwendeten Monomeren und in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur eine klare bis trübe Harzlösung. Dieser Lösung wird die zur Neutralisation erforderliche Menge eines geeigneten Amins zugesetzt und mit Wasser auf die gewünschte Konzentration verdünnt.
- 10 Es entsteht eine Dispersion mit guter Stabilität.

- 3) Das zweite vorstehend beschriebene Verfahren wird dahingehend abgewandelt, daß nur ein Teil des Celluloseesters als Lösung vorgelegt wird. Der andere Teil wird im Monomeren-
- 15 des zum Lösen des Celluloseesters erforderlichen Lösungsmittelanteils, weil dessen Aufgabe teilweise vom Monomeren-
- gemisch übernommen wird.

- Der Celluloseestergehalt der erfindungsgemäßen Dispersionen beträgt zwischen 5 und 40 Gewichtsprozent. Der Gehalt an
- 20 organischen Lösungsmitteln in den Dispersionen kann bei Bedarf durch Abdestillieren unter leichtem Vakuum und bei gleichzeitiger Zugabe von Wasser vermindert werden, sofern die verwendeten Lösungsmittel ausreichende Flüchtigkeit besitzen.

- 25 Aus den erfindungsgemäßen Dispersionen lassen sich durch Kombination mit geeigneten Aminoformaldehydharzen oder blockierten Polyisocyanaten und durch Einfärben mit Pigmenten und Metallbronzen hochwertige Basislacke herstellen, die nach kurzer Abluftzeit mit Klarlacken auf konventioneller oder
- 30 wässriger Basis oder auch mit farblosen Pulverlacken überspritzbar sind und außergewöhnlich brillante Überzüge mit

- 6 -

hervorragendem Glanz und guter Wetterbeständigkeit liefern. Geeignete Bindemittel für derartige Klarlacke sind z.B. mit gesättigten Fettsäuren modifizierte Alkydharze, ölfreie gesättigte Polyester oder Acrylharze, jeweils in Kombination
5 mit geeigneten Aminoformaldehydharzen.

Die Herstellung witterungsbeständiger wasserverdünnbarer Metalleffektlacke bzw. Metalleffektbasislacke mit brillantem, metallischen Aussehen der daraus erstellten Lackierungen ist im allgemeinen problematisch.

- 10 Für diesen Zweck werden überwiegend nichtaufschwimmende (non-leafing) Aluminiumbronzen eingesetzt, bei denen es zur Ausbildung eines guten metallischen Effekts vor allem auf die korrekte Ausrichtung der Bronzeteilchen beim Auftreffen auf das Substrat ankommt. Die Applikation erfolgt meist im
15 Spritzverfahren.

Die besten Metalleffekte erreicht man durch Verwendung relativ hochviskoser Bindemittel mit geringer Polarität. So wurden z.B. wasserlösliche Cellulosederivate wie Methylcellulose und Carboxymethylcellulose in Kombination mit

- 20 wasserlöslichen Alkydharzen, ölfreien Polyestern und Acrylharzen untersucht. Die Wasserbeständigkeit dieser Kombinationen war in keinem Fall ausreichend, in vielen Fällen trat eine Unverträglichkeit auf. Celluloseester wie Celluloseacetobutyrate und -propionate weisen zwar gute Beständigkei-
25 ten auf, lassen sich aber nicht ohne weiteres in wässrige Lacke einarbeiten.

- Durch das erfindungsgemäße Verfahren wurde eine Möglichkeit geschaffen, diese Celluloseester in die wässrige Phase stabil einzuarbeiten, indem man diese in gelöster Form an der Copoly-
30 merisation geeigneter α, β -ethylenisch ungesättigter Monomeren teilnehmen läßt. Die so erhaltenen Dispersionen neigen weder zum Absetzen noch zur Klumpenbildung und sind gut fließfähig.

- 7 -

- Für die erfindungsgemäßen Dispersionen geeignete Cellulose-
 ester sind vorzugsweise Celluloseacetobutyrate (CAB) und
 Celluloseacetopropionat (CAP), wobei die CAB-Sorten Acetyl-
 gehalte von 2 bis 30 %, Butyrylgehalte von 15 bis 55 % und
 5 Viskositäten von 0,038 bis 152 dPas aufweisen können.
 Geeignete CAP-Sorten besitzen Acetylgehalte von 2 bis 5 %
 und Propionylgehalte von 30 bis 55 % bei Viskositäten von
 0,76 bis 76 dPas, bestimmt nach ASTM-D 817-65 A und
 D-1343-56.

- 10 Nachfolgend werden Beispiele von Celluloseestern aufgezählt,
 welche für die Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen
 geeignet sind:

Bezeichnung	Hersteller	Acetyl %	Butyryl %	Viskosität dPas
CAB-551-0,01	Eastman	2,0	53	0,038
15 CAB-500-1	"	5,0	49	3,8
CAB-381-0,5	"	13,0	37	1,9
CAB-381-20	"	13,0	37	76,0
CAB-272-3	"	20,5	26	11,4
CAB-171-40	"	29,5	17	152,0
<u>Propionyl %</u>				
20 CAP-504-0,2	"	2,5	40	0,76
CAP-482-20	"	2,5	46	76,0

- Selbstverständlich lassen sich auch die entsprechenden
 Produkte anderer Hersteller, wie z.B. die Cellit^R-Typen
 25 der Fa. Bayer verwenden.

- Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen müssen die Celluloseester in gelöster Form verarbeitet werden. Die Auswahl der Lösungsmittel richtet sich nach der Löslichkeit und Viskosität der verwendeten Celluloseester. Es
- 5 kommen vorzugsweise solche Lösungsmittel zur Anwendung, die mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar sind, doch können zur Erzielung bestimmter Effekte auch mit Wasser nicht oder nur begrenzt mischbare Lösungsmittel mit verwendet werden.
- 10 In manchen Fällen ist es vorteilhaft, wenn die Celluloseester in dem zur Polymerisation gelangenden Monomergemisch gelöst werden, besonders dann, wenn es sich um leicht lösliche, niedrigviskose Celluloseestersorten handelt. Zur Verringerung der Viskosität und zur Verbesserung der
- 15 Lösekraft können dem Monomergemisch Lösungsmittel der vorbeschriebenen Art zugesetzt werden.
- Geeignete, voll wassermischbare Lösungsmittel sind niedere aliphatische Alkohole wie z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, Monoether des Ethylenglykols oder des Diglykols
- 20 wie z.B. Methylglykol, Ethylglykol, Propylglykol, Butylglykol, Ethyldiglykol, Butyldiglykol, niedere aliphatische Ketone wie z.B. Aceton, Methylethylketon, Diacetonalkohol, Ester wie z.B. Methylglykolacetat und cyclische Ether wie Tetrahydrofuran und Dioxan.
- 25 Begrenzt wassermischbare Lösungsmittel sind z.B. n-Butanol und dessen Stellungsisomere, Methyl-, Ethyl- und Propylacetat sowie Ethylglykolacetat.
- Nicht wassermischbare Lösungsmittel sind z.B. Toluol, Xylol, Solventnaphta, aliphatische und cycloaliphatische Alkohole
- 30 mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen sowie deren Essigsäureester, Butylacetat, weiterhin Ketone wie Methylisobutylketon, Methylisoamylketon, Isophoron, Methoxyhexanon, TCD-Keton A[®], Cyclohexanon, Methylcyclohexanon.

In geringen Mengen können auch Benzin- und Terpenkohlenwasserstoffe mit verwendet werden, jedoch sollte mit Rücksicht auf die begrenzte Verträglichkeit der Celluloseester mit diesen Lösungsmitteln deren Anteil am gesamten organischen Lösungsmittel nicht mehr als 10 % betragen.

Die zur Herstellung der Copolymerisate in Betracht kommenden Monomeren werden in vier Gruppen unterteilt.

Zur Gruppe (A) gehören die Ester α, β -ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren mit 1- 8 Kohlenstoffatomen enthaltenden Alkoholen. Geeignete ungesättigte Carbonsäuren sind vorzugsweise Acryl- und Methacrylsäure, aber auch ungesättigte Dicarbonsäuren wie z.B. Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Crotonsäure können in Form ihrer Alkylester zum Einsatz kommen. Bevorzugte Monomere sind Ethyl-, Butyl- und 2-Ethylhexylacrylat, Methyl-, Ethyl-, Butyl-, Isobutyl- und 2-Ethylhexylmethacrylat. Die Komponente (A) ist im Copolymeren mit 2 bis 80, vorzugsweise mit 10 bis 55 Gew.-% enthalten.

Zur Gruppe (B) gehören hydroxylgruppenhaltige Acryl- und Methacrylsäureester wie z.B. 2-Hydroxiethylacrylat, 2-Hydroxiethylacrylat und Butandiolmonoacrylat sowie 2 Hydroxiethylmethacrylat, 2-Hydroxiethylmethacrylat, Polypropylen-glykolmonomethacrylat. Alle diese Verbindungen ermöglichen den Einbau von reaktionsfähigen Hydroxylgruppen in das Copolymerisat und somit die spätere Vernetzung beim Einbrennen der Filme. Die Komponente (B) ist im Copolymeren mit 5 bis 95 vorzugsweise mit 12 bis 66 Gew.-% enthalten.

Vinylmonomere der Gruppe (C) enthalten neben einer polymerisierbaren Doppelbindung noch weitere reaktionsfähige Gruppen, die zur Vernetzung der aus der Dispersion hergestellten Filme beitragen können, so z.B. Carboxylgruppen wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Epoxidgruppen wie Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, freie oder veretherte N-Methylolgruppen wie z.B.

- 10 -

N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid und N-Isobutoxymethacrylamid, Amino- oder Amidogruppen wie Acryl- und Methacrylamid. Die Komponente (C) ist im Copolymer mit 2 bis 70, vorzugsweise mit 3 bis 30 Gew.-% enthalten.

- 5 Die Gruppe (D) umfaßt alle unter (A) bis (C) nicht aufgeführten copolymerisierbaren Monomeren, beispielsweise Vinylaromaten wie Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol, andere Derivate ungesättigten Carbonsäuren wie z.B. Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylester kurzkettiger Carbonsäuren wie
- 10 z.B. Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat. Bevorzugte Vertreter der Gruppe (D) sind Styrol und Acrylnitril, die jeweils allein oder im Gemisch miteinander verwendet werden können. Der Anteil der Komponente (D) im Copolymeren beträgt 3 bis 80, vorzugsweise 20 bis 66 Gew.-%.
- 15 Die Monomeren können alleine oder als Gemische verwendet werden, wie z.B. Monomere der Gruppe (A) mit solchen der Gruppe (B) und/oder (C) und/oder (D) und/oder Monomeren-gemische aus den einzelnen Gruppen.

- Ein besonderes Merkmal der erfindungsgemäßen Dispersionen
- 20 bzw. Bindemittel ist, daß sie Celluloseester in lagerstabiler Form enthalten und die Herstellung von wasserverdünnbaren Metalleffektbasislacken mit hervorragendem metallischen Aussehen und ausgezeichnete Witterungsbeständigkeit und Lichtehtheit ermöglichen.

Es wurde ferner gefunden, daß es vorteilhaft ist, in Metallic Basislacken Wachse wie Ethylenmischpolymerisate zu verwenden. Dabei hat sich überraschenderweise herausgestellt, daß es wesentlich ist, daß man die Ethylenmischpolymerisate zum Ausgangsgemisch der Monomeren hinzugibt und dann erst die Polymerisation durchführt. Dies

hat den Vorteil, daß in der sich nach der Polymerisation ergebenden Dispersion das Polyethylenmischpolymerisat nicht ausfällt. Gibt man das Ethylenmischpolymerisat nach der Polymerisation hinzu, fällt es schon nach geringer
5 Temperaturbelastung aus und verursacht bei der Weiterverarbeitung zu Lacken Oberflächenstörungen, wie z.B. Stippen und scheckiges Aussehen.

Zur Herstellung der erfindungsgemässen Dispersionen geeignete Polymere können sowohl Homopolymere wie
10 auch Copolymere des Ethylens mit 8 - 29 % Vinylacetat, als auch Copolymere mit Acrylsäure, die eine Säurezahl zwischen 30 und 120 aufweisen, Verwendung finden.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen weiter erläutert.

15 Beispiel 1

In einem 2-l-Vierhals-Rundkolben, der mit Thermometer, Rührer, Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler versehen ist,

- wird eine Lösung von 50 g Celluloseacetobutyrat CAB 553-0,4 in 117 g Butylglykol und 2,7 g Cumolhydroperoxid auf 130°C erhitzt. Zu der vorgelegten Mischung wird mit Hilfe eines geeigneten Tropftrichters unter Durchleitung
- 5 eines schwachen Stickstoffstromes innerhalb von 4 Stunden eine Mischung aus 40,4 g Styrol, 84,8 g Methylmethacrylat, 18,2 g Butylmethacrylat, 24,2 g 2-Hydroxiethylmethacrylat, 32,3 g Methacrylsäure, 2,7 g tert.-Butylperoctoat und 32,1 g Butylglykol zugetropft und noch eine weitere Stunde
- 10 bei 130°C gehalten. Anschließend wird eine Mischung von 51,1 g Butylglykol und 1,1 g tert. Butylperoctoat innerhalb von 20 Minuten eingetragen. Der Ansatz wird noch 2 Stunden bei 130°C gehalten und anschließend auf 80°C abgekühlt. Nach der Zugabe von 33,3 g Dimethylethanolamin wird mit
- 15 509,0 g vollentsalztem Wasser verdünnt. Die so erhaltene Dispersion hat einen Festkörpergehalt von 25,5 Gew.-%. Die Viskosität der mit Wasser auf 20 Gew.-% verdünnten Dispersion beträgt 44 Sekunden, gemessen im DIN-Auslaufbecher mit 4mm-Düse bei 20°C.

20 Beispiel 2

In der im Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden vorgelegt: 150 g wasserlösliches Polyesterharz (mit 30 % Isononansäure, Hydroxylzahl 130, Säurezahl 50), 75%ige Lösung in Isopropanol/Butylglykol 1 : 1 .

20 g Dimethylethanolamin
450 g vollentsalztes Wasser
8 g tert. Butylperoctoat.

Innerhalb 4 Stunden wird bei 80°C unter Durchleiten von Stickstoff folgende Mischung zugetropft:

-13-

- 100 g Styrol
- 100 g Ethylacrylat
- 50 g Butylmethacrylat
- 85 g Hydroxypropylacrylat
- 5 60 g Acrylnitril
- 10 g tert. Butylperoctoat
- 40 g Celluloseacetobutyrat CAB 551-O,01

Die Copolymerisation wird noch weitere 2 Stunden bei 80° fortgesetzt und anschließend mit 100 g Wasser verdünnt.

- 10 Die so hergestellte Dispersion hat einen Festkörpergehalt von 46,6 %.

Beispiel 3

Zur Anwendung kommt die gleiche Apparatur wie in Beispiel 1 beschrieben.

- 15 Es werden vorgelegt:

- 200 g hitzehärtbares, wasserlösliches Acrylharz,
78 % in Methylglykol (Säurezahl ca. 90)
- 20 g Triethylamin
- 409 g vollentsalztes Wasser
- 20 8 g tert. Butylperoctoat

Zu dieser Mischung tropft man innerhalb von 3 Stunden bei 80°C unter Durchleiten von Stickstoff folgende Lösung:

- 35 g Celluloseacetobutyrat CAB 551-O,2
- 111 g Styrol
- 25 120 g Butylacrylat
- 75 g 2-hydroxypropylacrylat
- 30 g Acrylnitril
- 5 g Azobisisobuttersäurenitril
- 2 g tert. Butylperoctoat

-14-

Nach beendeter Zugabe hält man den Ansatz noch 2 Stunden bei 80°C und kühlt dann unter ständigem Rühren ab. Man erhält eine Dispersion mit 53 % Feststoffgehalt.

Beispiel 4

- 5 Mit der Dispersion aus Beispiel 1 wird ein wasserlöslicher Metalleffekt-Basislack angefertigt nach folgender Rezeptur:

70 g Aluminiumbronze, non leafing, ca. 65 % in
Aromaten werden angeteigt mit
200 g Dispersion gemäß Beispiel 1,
10 10 g Silicolöl (1 % in Wasser)
100 g Wasser

In einem anderen Gefäß mischt man

700 g Dispersion gemäß Beispiel 1,
183 g methyliertes wasserlösliches Melaminharz, 50 %ig
15 30 g Bentone® EW, 5 % in Wasser (Thixotropiermittel)
6 g Butylglykol

und gibt die Bronzesaufschlämmung unter dem Rührer dazu. Anschließend verdünnt man mit 405 g Wasser. Der so erhaltene Basislack wurde mit Wasser auf Spritzviskosität eingestellt
20 und mit 12 bis 15 µm auf ein grundiertes Stahlblech aufgetragen. Nach einer Abluftzeit von 5 Minuten wurde mit einem handelsüblichen ofentrocknenden Acrylharzklarlack überlackiert und 20 Minuten bei 130°C eingebrannt. Die nach diesem
25 Verfahren hergestellten Lackfilme besitzen hohen Glanz, brillantes metallisches Aussehen und sind gut beständig gegen Wasser-, Licht- und Witterungseinwirkung.

-15-

Beispiel: 5

Man arbeitet mit der gleichen Apparatur wie in Beispiel 1 beschrieben:

Es werden vorgelegt und auf 130°C erhitzt

5	162,0 Tl.	Butylglykol
	20,9 "	CAB 553-04
	74,1 "	AC-Copolymer 405
	2,6 "	Cumolhydroperoxid

10 Nachdem aus den vorgelegten Komponenten eine homogene Lösung entstanden ist, tropft man unter Durchleitung eines schwachen Stickstoffstromes folgende Mischung innerhalb von 4 Stunden gleichmässig zu:

	40,1 Tl.	Styrol
	84,8 "	Methylmethacrylat
15	18,2 "	Butylmethacrylat
	24,2 "	Hydroxiethylmethacrylat
	37,7 "	Methacrylsäure
	2,7 "	Tertiär-Butylperoctoat
	44,4 "	Butylglykol

20 Nach weiteren 30 Minuten innerhalb von 15 Minuten ein Gemisch aus

38,8 Tl.	Butylglykol
1,1 "	Tertiär-Butylperoctoat

eintragen und 2 Stunden bei 130°C nachpolymerisieren. Anschliessend auf 80°C abkühlen, mit

25 33,2 Tl. Dimethylethanolamin neutralisieren und mit

509,0 Tl. Wasser

verdünnen. Man erhält eine Dispersion mit 27 % Festkörpergehalt und einer Kornfeinheit unter 5 my.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung stabiler Dispersionen von Celluloseestern in Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch aus einem Harz und/oder aus α, β -ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart der gelösten Celluloseester copolymerisiert wird, wobei der Celluloseestergehalt, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt der Dispersion, zwischen 5 und 40 % beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als α, β -ethylenisch ungesättigte Monomeren die folgenden verwendet werden:
 - (A) 2-80 Gewichtsprozent mindestens eines Esters einer α, β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit einem 1-8 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkohol, und/oder
 - (B) 5-95 Gewichts-% mindestens eines Hydroxylgruppen haltigen Acrylsäureesters und Metacrylsäureesters und/oder
 - (C) 3-30 Gewichts-% mindestens eines Vinylmonomeren, das neben einer polymerisierbaren Doppelbindung noch weitere, zur Vernetzung fähige funktionelle Gruppen enthält und/oder
 - (D) 3-80 Gewichts-% an weiteren, unter (A) - (C) nicht aufgeführten copolymerisierbaren Monomeren,wobei die Summe der unter (A) - (D) aufgeführten Komponenten jeweils 100 ergibt.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Harze wasserlösliche Polyesterharze oder Acrylharze verwendet werden.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß Celluloseacetobutyrate mit einem Acetylgehalt von 2-30%, einem Butyrylgehalt von 15-55 %, Hydroxylgehalten von 0,5-5% und einer Viskosität (ASTM-D-817-65 A und D-1343-56) von 0,038 - 152 dPas verwendet werden.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß Celluloseacetopropionate mit einem Acetylgehalt von 2-5 %, einem Propionylgehalt von 30-55 % und einer Viskosität von 0,76 - 76 dPas (ASTM-D 817-65 A und D-1343-56) verwendet werden.
6. Verfahren nach Ansprüchen 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß die Celluloseester in den zur Polymerisation gelangenden Monomeren und/oder mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln gelöst werden.
7. Verfahren nach Ansprüchen 1-6, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisation der Monomeren unter Abwesenheit von Wasser in einer Lösung der Celluloseester in organischen Lösungsmitteln durchgeführt wird, bis ein Copolymer mit einer Säurezahl von 30 - 120, vorzugsweise 50 - 100 entsteht, worauf nach Neutralisation mit geeigneten Aminen mit Wasser verdünnt und eine stabile Dispersion gebildet wird.
8. Verfahren nach Ansprüchen 1-7, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Polymerisation die wässrige Lösung eines hitzehärtbaren Acrylharzes vorgelegt wird und die zu dispergierenden Celluloseester in den zu polymerisierenden Monomeren, gegebenenfalls unter Zusatz organischer Lösungsmittel, gelöst werden.

9. Verfahren nach Ansprüchen 1-8, dadurch gekennzeichnet, daß anstelle des in Anspruch 8 genannten hitzehärtenden Acrylharzes ein wasserlösliches, von ungesättigten Fettsäuren freies Alkydharz oder ein wasserlöslicher linearer oder verzweigter ölfreier Polyester verwendet werden.

10. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, daß man der Ausgangsmischung ein Homopolymerisat oder Copolymerisat des Ethylens zusetzt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Ethylencopolymerisat ein Copolymeres von Ethylen mit Acrylsäure oder Vinylacetat ist, wobei der Gehalt an Vinylacetat 8 bis 29 % und die Säurezahl bei den Acrylsäurecopolymeren 30 bis ;20 beträgt.

12. Verwendung der nach Ansprüchen 1 - 11 hergestellten Dispersionen zur Herstellung von Lacken, insbesondere Basislacken für Zweischicht-Naß-in-Naß-Systeme.

